

## 明 細 書

有機ケイ素化合物とその製造方法、およびポリシロキサンとその製造方法

## 5 技術分野

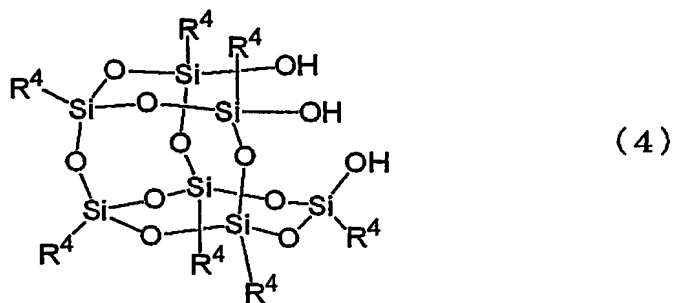
本発明は、有機ケイ素化合物とその製造方法、ポリシロキサンとその製造方法に関する。

## 背景技術

- 10 シルセスキオキサンに関しては、これまで多くの研究が行われ、報告も多数存在する。例えば Baney らによる総説（非特許文献1）によれば、シルセスキオキサンには、ラダー構造、籠型構造、不完全縮合型構造のほか、一定の構造を示さない不定形構造などの存在が確認されている。本明細書において不完全縮合型構造とは、籠型構造の少なくとも1  
15 箇所以上が塞がれていない構造を意味する。

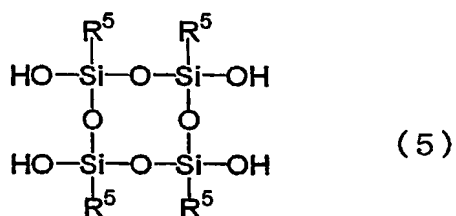
シラノールを有する有機ケイ素化合物のうち、公知の化合物として下記の化合物を挙げることができる。

- 式（4）で示される化合物のうち、 $R^4$  で示される置換基がシクロヘキシル基である化合物は、Brown らにより報告（非特許文献2）され、  
20 シクロペンチル基やシクロヘプチル基である化合物は、Feher らにより報告（非特許文献3）され、また、メチル基、エチル基、イソブチル基、シクロヘキシル基である化合物は Lichtenhan らにより報告（特許文献1）されている。



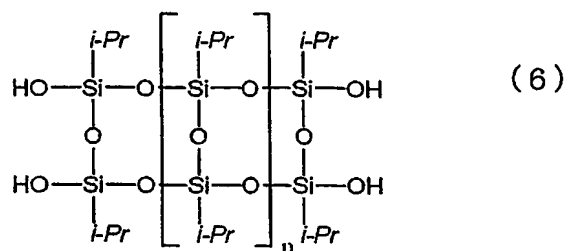
最近では、式（４）で示される不完全縮合型構造を有するシルセスキオキサンは、米国のハイブリッドプラスチック社（Hybrid plastics Inc.）より市販されているが、その種類は限られている。

- 5    また、式（５）で示される環状の化合物のうち、 $R^5$  で示される置換基がシクロヘキシル基あるいはフェニル基である化合物は、Brown らにより報告（非特許文献２あるいは非特許文献４）されており、またイソプロピル基である化合物は Unno らにより報告されている（非特許文献５）。



10

さらに、式（６）で示される末端にシラノールを有するラダー構造の有機ケイ素化合物は、Unno らにより報告されている（非特許文献６）。



式（６）において、 $i\text{-Pr}$  はイソプロピル基を表し、 $n$  は１～４の整数

である。

しかしながら、本発明により提供される式(1)で示される、シラノールを有する、ダブルデッカー構造の有機ケイ素化合物の存在は知られていなかった。そのため、該有機ケイ素化合物を用いたポリシロキサン

5 もまた知られてはいなかった。

【非特許文献1】 Chem. Rev. 95, 1409(1995)

【非特許文献2】 J.Am.Chem.Soc, 87, 4313(1965)

【非特許文献3】 Organometallics, 10, 2526(1991)

【非特許文献4】 J.Am.Chem.Soc, 87, 4317(1965)

10 【非特許文献5】 Chem.Lett, 489(1998)

【非特許文献6】 J.Am.Chem.Soc, 124, 1574(2002)

【非特許文献7】 Organometallics, 19, 1077(2000)

【特許文献1】 WO 01/10871

【特許文献2】 特開平1-98631

15 【特許文献3】 特開平1-272633

#### 発明の開示

シルセスキオキサンには、その構造に由来する物性から、例えば、電子材料、光学材料、コーティング材料、シーリング材料、または触媒担持体のような幅広い用途への活用が期待されている。しかしながら、実

20 際に市販され、且つ実用性の高いシルセスキオキサンの種類は非常に少ない。

また、前述の通り、シルセスキオキサンに関しては多数の報告があるものの、式(1)に示す、シラノールを有するダブルデッカー構造の有機

25 機ケイ素化合物はこれまで知られていなかった。

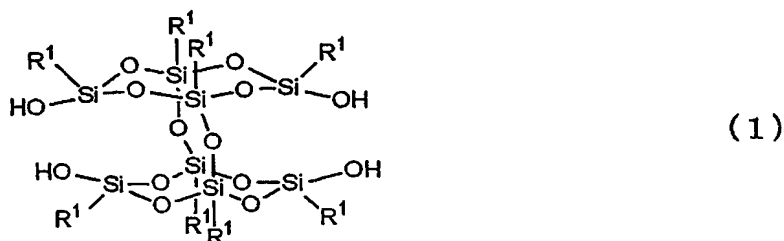
以上のような従来技術の課題に鑑み本発明者らは鋭意研究を重ねた。

その結果、式(1)で示されるシラノールを有する有機ケイ素化合物は、式(2)で示される有機ケイ素化合物とプロトン供与体とを反応させることにより、容易に、しかも収率良く得られる事を見いだした。さらに、式(1)で示されるシラノールを有する有機ケイ素化合物と、加水分解  
 5 性基、或いはシラノールを有するケイ素化合物とを反応させることにより、有用なポリシロキサンが得られることを見出し、本発明を完成させた。

本発明の有機ケイ素化合物およびポリシロキサンは、電子材料、光学材料、コーティング材料、シーリング材料または触媒担持体として有用  
 10 である。また、本発明の有機ケイ素化合物およびポリシロキサンは、高分子材料の難燃性、耐熱性、耐候性、耐光性、電気絶縁性、表面特性、硬度、力学的強度、または耐薬品性などの各種物性を向上させるための添加剤としても利用できる。

本発明は下記の構成を有する。

15 [1]式(1)で示される有機ケイ素化合物。



ここに、それぞれの $R^1$ は水素、炭素原子の数が1～45であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレン  
 20 で置き換えられてもよいアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えら

れてもよいアルキレンと置換もしくは非置換のアリールとで構成されるアリールアルキルから独立して選択される基である。

[2]それぞれの $R^1$ が、水素、および炭素原子の数が1～30であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよいアルキルから独立して選択される基である、前記第1項記載の有機ケイ素化合物。

[3]それぞれの $R^1$ が、水素、炭素原子の数が2～20であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよいアルケニル、および炭素原子の数が1～20であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして少なくとも1つの $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられるアルキルから独立して選択される基である前記第1項記載の有機ケイ素化合物。

[4]それぞれの $R^1$ が、水素、任意の水素がハロゲンまたは1～10の炭素原子を有するアルキルで置き換えられてもよいフェニルおよびナフチルから独立して選択される基であり；フェニルの置換基であるアルキルにおいて、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよく；そして、フェニルまたはナフチルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし異なる基であってもよい、前記第1項記載の有機ケイ素化合物。

[5]それぞれの $R^1$ が、水素、および任意の水素がハロゲンまたは1～10の炭素原子を有するアルキルで置き換えられてもよいフェニルと1～12の炭素原子を有するアルキレンとで構成されるフェニルアルキルから独立して選択される基であり；フェニルの置換基であるアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-$

## 6

CH<sub>2</sub> - は - O - 、 - CH = CH - 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよく；該アルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の - CH<sub>2</sub> - は - O - またはシクロアルキレンで置き換えられてもよく；そして、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし異なる基であってもよい、前記第 1 項記載の有機ケイ素化合物。

[6] それぞれの R が、水素、および任意の水素がハロゲンまたは 1 ~ 10 の炭素原子を有するアルキルで置き換えられてもよいフェニルと 2 ~ 12 の炭素原子を有するアルケニレンとで構成されるフェニルアルケニルから独立して選択される基であり；フェニルの置換基である 1 ~ 10 の炭素原子を有するアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の - CH<sub>2</sub> - は - O - 、 - CH = CH - 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよく；該アルケニレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の - CH<sub>2</sub> - は - O - またはシクロアルキレンで置き換えられてもよく；そして、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい、前記第 1 項記載の有機ケイ素化合物。

[7] それぞれの R<sup>1</sup> が、水素、炭素原子の数が 1 ~ 8 であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の - CH<sub>2</sub> - が - O - 、 - CH = CH - 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、任意の水素がフッ素、1 ~ 4 の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルと炭素原子の数が 1 ~ 8 であり、そして任意の - CH<sub>2</sub> - が - O - 、 - CH = CH - またはシクロアルキレンで置き換えられてもよく

いアルキレンとで構成されるフェニルアルキルおよびナフチルから独立して選択される基であり；そして、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし異なる基であってもよい、前記第1項記載の有機ケイ素化合物。

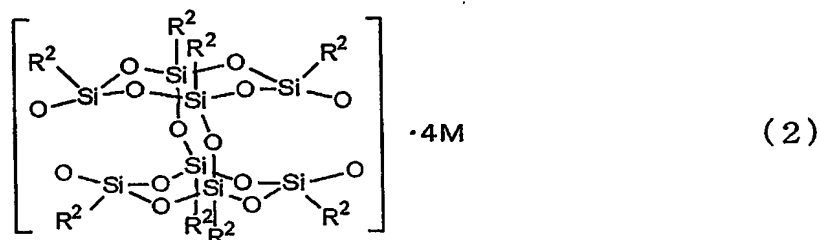
- 5 [8]すべての $R^1$ が、水素、炭素原子の数が1～8であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルと炭素原子の数が1～8であり、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよいアルキレンとで構成されるフェニルアルキルおよびナフチルから選択される同一の基であり；そして、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし異なる基であってもよい、前記第1項記載の有機ケイ素化合物。

- [9]すべての $R^1$ が、水素、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルと炭素原子の数が1～8であり、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよいアルキレンとで構成されるフェニルアルキルおよびナフチルから選択される同一の基であり；そして、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし異なる基であってもよい、前記第1項記載の有機ケイ素化合物。

[10]すべての $R^1$ がフェニルである、前記第1項記載の有機ケイ素化

合物。

[11]式(2)で示される有機ケイ素化合物を用いることを特徴とする前記第1項記載の有機ケイ素化合物の製造方法。



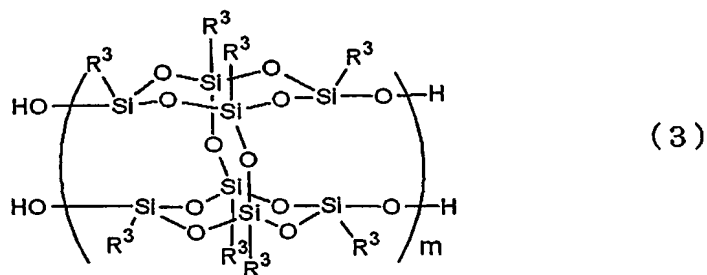
- 5      ここに、 $\text{R}^2$  は前記第1項に記載の式(1)における $\text{R}^1$  と同一の意味を有し、 $\text{M}$ は1価のアルカリ金属原子である。

[12]式(2)で示される有機ケイ素化合物とプロトン供与体とを反応させることを特徴とする、前記第1項記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

- 10    [13]式(2)で示される有機ケイ素化合物と無機酸とを反応させることを特徴とする、前記第1項記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

[14]式(2)で示される有機ケイ素化合物と有機酸とを反応させることを特徴とする、前記第1項記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

[15]式(3)で示されるポリシロキサン。



15

ここに、 $\text{R}^3$  は前記第1項に記載の式(1)における $\text{R}^1$  と同一の意味を有し、 $m$ は2から1000の整数である。



- [16]  $m$ が2から500の整数である前記第15項記載のポリシロキサン。
- [17]  $m$ が2から50の整数である前記第15項記載のポリシロキサン。
- [18] 前記第1項～第10項の何れか1項記載の有機ケイ素化合物の重縮合反応により得られるポリシロキサン。
- 5 [19] 前記第1項～第10項の何れか1項記載の有機ケイ素化合物と、加水分解性基を有する有機ケイ素化合物との反応により得られるポリシロキサン。
- [20] 前記第1項～第10項の何れか1項記載の有機ケイ素化合物と、シラノールを有する有機ケイ素化合物との反応により得られるポリシロキサン。
- 10 [21] 加水分解性基がアルコキシシリル基である前記第19項記載のポリシロキサン。
- [22] 加水分解性基がアセトキシシリル基である前記第19項記載のポリシロキサン。
- 15 [23] 加水分解性基がハロゲン化シリル基である前記第19項記載のポリシロキサン。
- [24] 加水分解性基がアミノシリル基である前記第19項記載のポリシロキサン。
- 20 [25] 前記第1項～第10項の何れか1項記載の有機ケイ素化合物を重縮合させることを特徴とするポリシロキサンの製造方法。
- [26] 前記第1項～第10項の何れか1項記載の有機ケイ素化合物と、加水分解性基を有する有機ケイ素化合物とを反応させることを特徴とするポリシロキサンの製造方法。
- 25 [27] 前記第1項～第10項の何れか1項記載の有機ケイ素化合物と、シラノールを有する有機ケイ素化合物とを反応させることを特徴とする

ポリシロキサン<sup>5</sup>の製造方法。

[28]加水分解性基がアルコキシシリル基である前記第26項記載のポリシロキサン<sup>5</sup>の製造方法。

[29]加水分解性基がアセトキシシリル基である前記第26項記載のポリシロキサン<sup>5</sup>の製造方法。

[30]加水分解性基がハロゲン化シリル基である前記第26項記載のポリシロキサン<sup>5</sup>の製造方法。

[31]加水分解性基がアミノシリル基である前記第26項記載のポリシロキサン<sup>5</sup>の製造方法。

10     なお本明細書においては、3官能の加水分解性ケイ素化合物を加水分解し縮合させることにより得られる化合物の総称として、シルセスキオキサンを用いることがある。

本発明の有機ケイ素化合物およびポリシロキサンは新規の化合物であり、電子材料、光学材料、コーティング材料、シーリング材料または触媒担持体として利用されることが期待される。また、本発明の有機ケイ素化合物およびポリシロキサンは、高分子材料の難燃性、耐熱性、耐候性、耐光性、電気絶縁性、表面特性、硬度、力学的強度、または耐薬品性などの各種物性を向上させるための添加剤としての利用されることも期待される。さらに、本発明の有機ケイ素化合物を単量体として含有するポリシロキサンは、樹脂との相溶性が高いものであることが期待される。

本発明により提供される有機ケイ素化合物の製造方法であれば、本発明の有機ケイ素化合物を、容易にしかも収率良く得ることができる。さらに、本発明により提供されるポリシロキサン<sup>5</sup>の製造方法であれば、本発明の有用なポリシロキサン<sup>5</sup>を得ることができる。

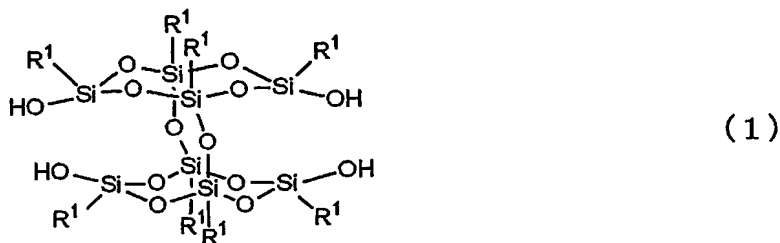
### 発明を実施するための最良の形態

以下の説明では、式（１）で示される有機ケイ素化合物を化合物（１）と表記することがある。式（２）で示される有機ケイ素化合物を化合物（２）と表記することがある。他の式で示される化合物についても同様の方法で表記することがある。

本発明中のアルキルおよびアルキレンは、いずれの場合も直鎖の基であってもよく、分岐した基であってもよい。このことは、これらの基において任意の水素がハロゲンや環式の基などと置き換えられた場合も、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレンなどで置き換えられた場合も同様である。

本発明で用いる「任意の」は、位置のみならず個数も任意であることを示す。そして、複数の水素または $-CH_2-$ が置き換えられるときには、それぞれ異なる基で置き換えられてもよい。例えば、アルキルにおいて２個の $-CH_2-$ が $-O-$ と $-CH=CH-$ で置き換えられる場合には、アルコキシアルケニルまたはアルケニルオキシアルキルを示すことになる。このとき、アルコキシアルケニルにおけるアルコキシおよびアルケニレン、並びにアルケニルオキシアルキルにおけるアルケニルおよびアルキレンのいずれの基も、直鎖の基であってもよく、分岐した基であってもよい。但し、本発明において、任意の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられると記述するときには、連続する複数の $-CH_2-$ が $-O-$ で置き換えられることはない。

本発明により提供されるの有機ケイ素化合物は、下記の式（１）で示される。



式 (1) において、 $R^1$  のそれぞれは水素、炭素数 1 ~ 45 のアルキル、置換または非置換のアリール、および置換または非置換のアリールアルキルからなる群から独立して選択される基である。すべての  $R^1$  が同一の基であることが好ましいが、8 個の  $R^1$  が異なる 2 つ以上の基で構成されていてもよい。

8 個の  $R^1$  が異なる基で構成される場合の組み合わせは、例えば、2 つ以上のアルキルで構成される場合、2 つ以上のアリールで構成される場合、2 つ以上のアラルキルで構成される場合、水素と少なくとも 1 つのアリールで構成される場合、少なくとも 1 つのアルキルと少なくとも 1 つのアリールとで構成される場合、少なくとも 1 つのアルキルと少なくとも 1 つのアラルキルとで構成される場合、少なくとも 1 つのアリールと少なくとも 1 つのアラルキルとで構成される場合などであるが、これらの例以外の組み合わせであってもよい。少なくとも 2 つの異なる  $R^1$  を有する化合物 (1) を製造する方法については後述する。

$R^1$  がアルキルであるとき、その炭素数は 1 ~ 45 である。好ましい炭素数は 1 ~ 30 である。より好ましい炭素数は 1 ~ 8 である。そして、その任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。アルキルの好ましい例は、炭素数 1 ~ 30 の非置換のアルキル、炭素数 2 ~ 29 のアルコキシアルキル、1 個の  $-CH_2-$  がシクロアルキレンで置き換えられた炭素数 1 ~ 8 のアルキル、

炭素数 2 ～ 20 のアルケニル、炭素数 2 ～ 20 のアルケニルオキシアルキル、炭素数 2 ～ 20 のアルキルオキシアルケニル、1 個の  $-CH_2-$  がシクロアルケニレンで置き換えられた炭素数 1 ～ 8 のアルキル、およびここに列挙したそれぞれの基において任意の水素がフッ素で置き換えられた基などである。シクロアルキレンおよびシクロアルケニレンの好ましい炭素数は 3 ～ 8 である。

炭素数 1 ～ 30 の非置換アルキルの例は、メチル、エチル、プロピル、1-メチルエチル、ブチル、2-メチルプロピル、1, 1-ジメチルエチル、ペンチル、ヘキシル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、ヘプチル、  
10 オクチル、2, 4, 4-トリメチルペンチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、エイコシル、ドコシル、トリアコンチルなどである。

炭素数 1 ～ 30 のフッ素化アルキルの例は、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル、  
15 トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル、ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル、パーフルオロ-1, 1, 2, 2-ドデシル、パーフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラデシルなどである。

炭素数 2 ～ 29 のアルコキシアルキルの例は、3-メトキシプロピル、  
20 メトキシエトキシウンデシル、3-ヘプタフルオロイソプロポキシプロピルなどである。

炭素数 1 ～ 8 のアルキルにおいて 1 個の  $-CH_2-$  がシクロアルキレンで置き換えられた基の例は、シクロヘキシルメチル、アダマンタンエチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-ビスシクロヘプチル、シクロ  
25 オクチルなどである。シクロヘキシルは、メチルの  $-CH_2-$  がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。シクロヘキシルメチルは、エ

チルの $-CH_2-$ がシクロヘキシレンで置き換えられた例である。

炭素数 2 ～ 20 のアルケニルの例は、エテニル、2-プロペニル、3-ブテニル、5-ヘキセニル、7-オクテニル、10-ウンデセニル、21-ドコセニルなどである。炭素数 2 ～ 20 のアルケニルオキシアルキルの例は、アリルオキシウンデシルである。1 個の $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられた炭素数 1 ～ 8 のアルキルの例は、2-(3-シクロヘキセニル)エチル、5-(ビシクロヘプテニル)エチル、2-シクロペンテニル、3-シクロヘキセニル、5-ノルボルネン-2-イル、4-シクロオクテニルなどである。

10 式 (1) 中の  $R^1$  が置換または非置換のアリールである場合の例は、任意の水素がハロゲンまたは炭素数 1 ～ 10 のアルキルで置き換えられてもよいフェニル、およびナフチルである。ハロゲンの好ましい例は、フッ素、塩素および臭素である。炭素数 1 ～ 10 のアルキルにおいては、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはフェニレンで置き換えられてもよい。

15 即ち、 $R^1$  が置換または非置換のアリールである場合の好ましい例は、フェニル、ナフチル、アルキルフェニル、アルキルオキシフェニル、アルケニルフェニル、任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられた炭素数 1 ～ 10 のアルキルを置換基として有するフェニル、ここに列举したそれぞれの基において任意の水素がハロゲンで置き換えられた基などである。なお、本発明においては、特に断らずに単にフェニルと称するときは、非置換のフェニルを意味する。ナフチルについても同様である。

20 ハロゲン化フェニルの例は、ペンタフルオロフェニル、4-クロロフェニル、4-ブロモフェニルなどである。アルキルフェニルの例は、4-メチルフェニル、4-エチルフェニル、4-プロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-ペンチルフェニル、4-ヘプチルフェニル、4-

オクチルフェニル、4-ノニルフェニル、4-デシルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2, 4, 6-トリエチルフェニル、4-(1-メチルエチル)フェニル、4-(1, 1-ジメチルエチル)フェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、  
5 2, 4, 6-トリス(1-メチルエチル)フェニルなどである。アルキルオキシフェニルの例は、4-メトキシフェニル、4-エトキシフェニル、4-プロポキシフェニル、4-ブトキシフェニル、4-ペンチルオキシフェニル、4-ヘプチルオキシフェニル、4-デシルオキシフェニル、4-オクタデシルオキシフェニル、4-(1-メチルエトキシ)フェニル、4-(2-メチルプロポキシ)フェニル、4-(1, 1-ジメチルエトキシ)フェニルなどである。アルケニルフェニルの例は、4-エテニルフェニル、4-(1-メチルエテニル)フェニル、4-(3-ブテニル)フェニルなどである。

任意の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられた炭素数1~10のアルキルを置換基として有するフェニルの例は、4-(2-フェニルエテニル)フェニル、4-フェニルオキシフェニル、3-フェニルメチルフェニル、ビフェニル、ターフェニルなどである。4-(2-フェニルエテニル)フェニルは、エチルフェニルのエチル基において、1個の $-CH_2-$ がフェニレンで置き換えられ、もう1個の $-CH_2-$ が $-CH=$   
20  $CH-$ で置き換えられた例である。

ベンゼン環の水素の一部がハロゲンで置き換えられ、さらに他の水素がアルキル、アルキルオキシまたはアルケニルで置き換えられたフェニルの例は、3-クロロ-4-メチルフェニル、2, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、3, 5-ジクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニル、2, 3, 6-トリクロロ-4-メチルフェニル、3-ブロモ-4-メチルフェニル、2, 5-ジブロモ-

## 16

4-メチルフェニル、3, 5-ジブロモ-4-メチルフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-メチルフェニル、3-クロロ-4-メトキシフェニル、3-ブロモ-4-メトキシフェニル、3, 5-ジブロモ-4-メトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-メトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-エトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-プロポキシフェニル、4-エテニル-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニルなどである。

次に、式(1)中の $R^1$ が置換または非置換のアリールアルキルである場合の例を挙げる。アリールアルキルのアルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、またはシクロアルキレンで置き換えられてもよい。アリールアルキルの好ましい例はフェニルアルキルである。このとき、アルキレンの好ましい炭素数は1~12であり、より好ましい炭素数は1~8である。

非置換のフェニルアルキルの例は、フェニルメチル、2-フェニルエチル、3-フェニルプロピル、4-フェニルブチル、5-フェニルペンチル、6-フェニルヘキシル、11-フェニルウンデシル、1-フェニルエチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、1-フェニルプロピル、3-フェニルブチル、1-メチル-3-フェニルプロピル、2-フェニルブチル、2-メチル-2-フェニルプロピル、1-フェニルヘキシルなどである。

フェニルアルキルにおいて、ベンゼン環の任意の水素はハロゲンまたは炭素数1~12のアルキルで置き換えられてもよい。この炭素数1~12のアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはフェニレンで置き換えられてもよい。フェニルの任意の水素がフッ素



で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-フルオロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルメチル、2-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)エチル、3-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)プロピル、2-(2-フルオロフェニル)プロピル、2-(4-フルオロフェニル)プロピルなどである。

ベンゼン環の任意の水素が塩素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、4-クロロフェニルメチル、2-クロロフェニルメチル、2, 6-ジクロロフェニルメチル、2, 4-ジクロロフェニルメチル、2, 3, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロフェニルメチル、2, 4, 5-トリクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 6-テトラクロロフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタクロロフェニルメチル、2-(2-クロロフェニル)エチル、2-(4-クロロフェニル)エチル、2-(2, 4, 5-クロロフェニル)エチル、2-(2, 3, 6-クロロフェニル)エチル、3-(3-クロロフェニル)プロピル、3-(4-クロロフェニル)プロピル、3-(2, 4, 5-トリクロロフェニル)プロピル、3-(2, 3, 6-トリクロロフェニル)プロピル、4-(2-クロロフェニル)ブチル、4-(3-クロロフェニル)ブチル、4-(4-クロロフェニル)ブチル、4-(2, 3, 6-トリクロロフェニル)ブチル、4-(2, 4, 5-トリクロロフェニル)ブチル、1-(3-クロロフェニル)エチル、1-(4-クロロフェニル)エチル、2-(4-クロロフェニル)プロピル、2-(2-クロロフェニル)プロピル、1-(4-クロロフェニル)ブチルなどである。

フェニルの任意の水素が臭素で置き換えられたフェニルアルキルの例は、2-ブロモフェニルメチル、4-ブロモフェニルメチル、2, 4-ジブロモフェニルメチル、2, 4, 6-トリブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5-テトラブロモフェニルメチル、2, 3, 4, 5, 6-ペン

5    タブロモフェニルメチル、2-(4-プロモフェニル)エチル、3-(4-  
     プロモフェニル)プロピル、3-(3-プロモフェニル)プロピル、  
     4-(4-プロモフェニル)ブチル、1-(4-プロモフェニル)エチ  
     ル、2-(2-プロモフェニル)プロピル、2-(4-プロモフェニル)  
     プロピルなどである。

     ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられ  
     たフェニルアルキルの例は、2-メチルフェニルメチル、3-メチルフ  
     ェニルメチル、4-メチルフェニルメチル、4-ドデシルフェニルメチ  
     ル、(3, 5-ジメチルフェニルメチル、2-(4-メチルフェニル)  
10    エチル、2-(3-メチルフェニル)エチル、2-(2, 5ジメチルフ  
     ェニル)エチル、2-(4-エチルフェニル)エチル、2-(3-エチ  
     ルフェニル)エチル、1-(4-メチルフェニル)エチル、1-(3-  
     メチルフェニル)エチル、1-(2-メチルフェニル)エチル、2-(4-  
     メチルフェニル)プロピル、2-(2-メチルフェニル)プロピル、  
15    2-(4-エチルフェニル)プロピル、2-(2-エチルフェニル)プ  
     ロピル、2-(2, 3-ジメチルフェニル)プロピル、2-(2, 5-  
     ジメチルフェニル)プロピル、2-(3, 5-ジメチルフェニル)プロ  
     ピル、2-(2, 4-ジメチルフェニル)プロピル、2-(3, 4-ジ  
     メチルフェニル)プロピル、2-(2, 5-ジメチルフェニル)ブチル、  
20    4-(1-メチルエチル)フェニルメチル、2-(4-(1, 1-ジメ  
     チルエチル)フェニル)エチル、2-(4-(1-メチルエチル)フェ  
     ニル)プロピル、2-(3-(1-メチルエチル)フェニル)プロピル  
     などである。

     ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられ  
25    たフェニルアルキルであって、このアルキル中の水素がフッ素で置き換  
     えられた場合の例は、3-トリフルオロメチルフェニルメチル、2-(4

ートリフルオロメチルフェニル) エチル、2- (4-ノナフルオロプロチ  
ルフェニル) エチル、2- (4-トリデカフルオロヘキシルフェニル)  
エチル、2- (4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) エチル、1  
- (3-トリフルオロメチルフェニル) エチル、1- (4-トリフルオ  
5 ロメチルフェニル) エチル、1- (4-ノナフルオロプロチルフェニル)  
エチル、1- (4-トリデカフルオロヘキシルフェニル) エチル、1-  
(4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル) エチル、2- (4-ノナ  
フルオロプロチルフェニル) プロピル、1-メチル-1- (4-ノナフル  
オロプロチルフェニル) エチル、2- (4-トリデカフルオロヘキシルフ  
10 ェニル) プロピル、1-メチル-1- (4-トリデカフルオロヘキシル  
フェニル) エチル、2- (4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニル)  
プロピル、1-メチル-1- (4-ヘプタデカフルオロオクチルフェニ  
ル) エチルなどである。

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられ  
15 たフェニルアルキルであって、このアルキル中の-CH<sub>2</sub>-が-CH=  
CH-で置き換えられた場合の例は、2- (4-エテニルフェニル) エ  
チル、1- (4-エテニルフェニル) エチル、1- (2- (2-プロペ  
ニル) フェニル) エチルなどである。

ベンゼン環の任意の水素が炭素数1~12のアルキルで置き換えられ  
20 たフェニルアルキルであって、このアルキル中の-CH<sub>2</sub>-が-O-で  
置き換えられた場合の例は、4-メトキシフェニルメチル、3-メトキ  
シフェニルメチル、4-エトキシフェニルメチル、2- (4-メトキシ  
フェニル) エチル、3- (4-メトキシフェニル) プロピル、3- (2  
-メトキシフェニル) プロピル、3- (3, 4-ジメトキシフェニル)  
25 プロピル、11- (4-メトキシフェニル) ウンデシル、1- (4-メ  
トキシフェニル) エチル、(3-メトキシメチルフェニル) エチル、3

ー（２－ノナデカフルオロデセニルオキシフェニル）プロピルなどである。

ベンゼン環の任意の水素が炭素数１～１２のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の－CH<sub>2</sub>－の１つがシクロアルキレンで置き換えられた場合の例は、もう１つの－CH<sub>2</sub>－が－O－で置き換えられた場合も含めて例示すると、シクロペンチルフェニルメチル、シクロペンチルオキシフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルメチル、シクロヘキシルフェニルエチル、シクロヘキシルフェニルプロピル、シクロヘキシルオキシフェニルメチルなどである。

ベンゼン環の任意の水素が炭素数１～１２のアルキルで置き換えられたフェニルアルキルであって、このアルキル中の－CH<sub>2</sub>－の１つがフェニレンで置き換えられた場合の例は、もう１つの－CH<sub>2</sub>－が－O－で置き換えられた場合も含めて例示すると、２－（４－フェノキシフェニル）エチル、２－（４－フェノキシフェニル）プロピル、２－（２－フェノキシフェニル）プロピル、４－ビフェニルメチル、３－ビフェニルエチル、４－ビフェニルエチル、４－ビフェニルプロピル、２－（２－ビフェニル）プロピル、２－（４－ビフェニル）プロピルなどである。

ベンゼン環の少なくとも２つの水素が異なる基で置き換えられたフェニルアルキルの例は、３－（２，５－ジメトキシ－３，４，６－トリメチルフェニル）プロピル、３－クロロ－２－メチルフェニルメチル、４－クロロ－２－メチルフェニルメチル、５－クロロ－２－メチルフェニルメチル、６－クロロ－２－メチルフェニルメチル、２－クロロ－４－メチルフェニルメチル、３－クロロ－４－メチルフェニルメチル、２，３－ジクロロ－４－メチルフェニルメチル、２，５－ジクロロ－４－メチルフェニルメチル、３，５－ジクロロ－４－メチルフェニルメチル、

- 2, 3, 5-トリクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 4, 6-テトラクロロ-5-メチルフェニルメチル、2, 3, 4, 5-テトラクロロ-6-メチルフェニルメチル、4-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2-クロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 6-ジクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、2, 4, 6-トリクロロ-3, 5-ジメチルフェニルメチル、3-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、4-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、5-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、6-ブロモ-2-メチルフェニルメチル、3-ブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3-ジブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5-トリブロモ-4-メチルフェニルメチル、2, 3, 5, 6-テトラブロモ-4-メチルフェニルメチル、11-(3-クロロ-4-メトキシフェニル)ウンデシルなどである。
- そして、フェニルアルキル中のフェニルの最も好ましい例は、非置換のフェニル、並びに置換基としてフッ素、炭素数1~4のアルキル、エテニルおよびメトキシの少なくとも1つを有するフェニルである。アルキレンの-CH<sub>2</sub>-が-O-、-CH=CH-またはシクロアルキレンで置き換えられたフェニルアルキルの例は、3-フェノキシプロピル、1-フェニルエテニル、2-フェニルエテニル、3-フェニル-2-プロペニル、4-フェニル-4-ペンテニル、13-フェニル-12-トリデセニル、フェニルシクロヘキシル、フェノキシシクロヘキシルなどである。ベンゼン環の水素がフッ素またはメチルで置き換えられたフェニルアルケニルの例は、4-フルオロフェニルエテニル、2, 3-ジフルオロフェニルエテニル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルエテニル、4-メチルフェニルエテニルなどである。

これらの基のうち、 $R^1$  の好ましい例は、炭素数 1～8 のアルキル、置換または非置換のフェニル、置換または非置換のフェニルアルキルおよびナフチルから選択される基である。 $R^1$  のより好ましい例は、置換または非置換のフェニル、置換または非置換のフェニルアルキルおよびナフチルから選択される基である。このとき炭素数 1～8 のアルキルにおいては、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のフェニルにおいては、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよい。

置換または非置換のフェニルアルキルにおいては、アルキレンの炭素数は 1～8 であり、ベンゼン環の任意の水素はフッ素、炭素数 1～4 のアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよく、アルキレン中の任意の  $-CH_2-$  は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$  またはシクロアルキレンで置き換えられてよい。これらの基においてフェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。そして、式 (1) 中の  $R^1$  のすべてが、これらの好ましい例から選択される同一の基であることが好ましい。

なお、 $R^1$  の更に好ましい具体例は、フェニル、ハロゲン化フェニル、少なくとも 1 つのメチルを有するフェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フェニルメチル、フェニルエチル、フェニルブチル、2-フェニルプロピル、1-メチル-2-フェニルエチル、ペンタフルオロフェニルプロピル、4-エチルフェニルエチル、3-エチルフェニルエチル、4-(1, 1-ジメチルエチル)フェニルエチル、4-エテニルフェニルエチル、1-(4-エテニルフェニル)エチル、4-メトキシフェニルプロピル、およびフェノキシプロピルである。これらの例のうちフェニ

ルが最も好ましい。

次に、化合物（２）の製造方法について説明する。化合物（２）は、化合物（７）を１価のアルカリ金属水酸化物の存在下、分子内に酸素原子が含まれる有機溶媒中で加水分解し、重縮合させることにより、容易にしかも収率よく製造することができる。



式（７）において、 $\text{R}^7$  は式（２）における  $\text{R}^2$  と同様に定義され、 $\text{A}^1$  は加水分解性基である。従って、最も好ましい  $\text{R}^7$  の例は、前記のようにフェニル、ハロゲン化フェニル、少なくとも１つのメチルを有するフェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フェニルメチル、フェニルエチル、フェニルプロピル、２－フェニルプロピル、１－メチル－２－フェニルエチル、ペンタフルオロフェニルプロピル、４－エチルフェニルエチル、３－エチルフェニルエチル、４－（１，１－ジメチルエチル）フェニルエチル、４－エテニルフェニルエチル、１－（４－エテニルフェニル）エチル、４－メトキシフェニルプロピル、およびフェノキシプロピルである。そして、 $\text{A}^1$  の好ましい例は塩素、アセトキシおよびアルコキシである。このアルコキシ基は加水分解によって脱離される基であるから、その炭素数の範囲を限定することにはあまり意味がない。しかしながら、入手のしやすさ考慮すると、その炭素数は１～４である。

化合物（７）の例は、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリーｎ－プロポキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリーｎ－ブトキシシラン、ｐ－トリルトリメトキシシラン、ｐ－トリルトリエト

キシシラン、クロロフェニルトリクロロシラン、クロロフェニルトリメトキシシラン、クロロフェニルトリエトキシシランなどである。

上記、化合物（７）は市販されているものが多い。しかし市販されていない化合物でも公知の合成技術、例えばハロゲン化シランとグリニャール試薬とを反応させる方法により得ることができる。

次に化合物（２）の製造に用いる、１価のアルカリ金属水酸化物について説明する。１価のアルカリ金属水酸化物とは、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムなどを例示する事ができるが、入手のし易さなどを考慮すると水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが好ましい。

そして、化合物（２）の製造における、１価のアルカリ金属水酸化物の添加量は、化合物（７）に対するモル比で０．３～１．５、より好ましくは０．４～０．８である。このモル比の範囲内であれば、環状または直鎖状の低分子量シロキサン化合物や、高分子量シロキサン化合物の生成が防止され、化合物（２）を容易に得ることができる。

次に水の添加量について説明する。添加する水の量は、化合物（７）に対するモル比で１．０～１．５、より好ましくは１．１～１．３である。この範囲内であれば加水分解性基の残存、低分子量シロキサン化合物の生成、高分子量シロキサン化合物の生成などを防止することができる。なお、水の添加時期については特別な制限はなく、あらかじめ他の原料と混合してもよいし、後から添加してもよい。

さらに、化合物（７）の加水分解反応は、分子内に酸素原子を有する有機溶剤の存在下で実施することが好ましい。該有機溶剤の好ましい例としては直鎖状、分岐鎖状または環状の１価のアルコールである。直鎖状アルコールの例としては、メタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール、１－ペンタノール、１－ヘキサノール、１－ヘプ



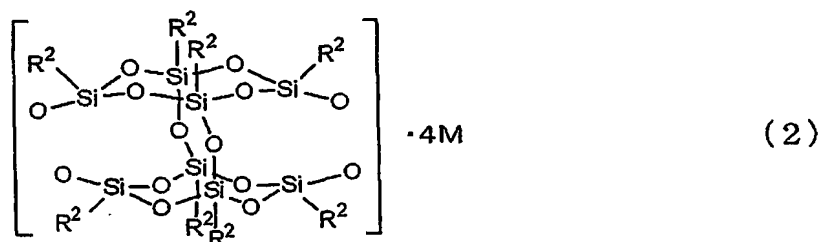
タノール、1-オクタノールなどである。分岐鎖状アルコールの例は、2-プロパノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノールなどである。環状アルコールの例は、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノールなどである。

上記のように化合物(2)の製造時には、有機溶剤を使用することが好ましいが、これら有機溶剤は単独で用いてもよいし、複数の有機溶剤を混合して用いても良い。また、その使用量については特に制限されない。有機溶剤の使用量を決定するための要因は、エネルギー効率や時間効率などの経済的観点、攪拌効率などである。従って厳密に守るべき使用量範囲はないが、上記の要因を考慮すると、化合物(7)に対する容量比で0.3~50倍、より好ましくは5~40倍であろう。原料として用いる化合物(7)に応じて、上記の製造条件の範囲内で最適な条件を採用することが肝要である。

化合物(2)は、有機溶剤に対し難溶であるので、反応が進行するに従い析出し始める。析出するまでに要する時間は、用いた有機溶剤および、その使用量などの条件によって異なるが、通常は数分~数十時間である。そして析出した化合物(2)は、濾過により容易に有機溶剤と分離することができる。

しかし得られた化合物(2)は有機溶剤に対する溶解性が低いため、その構造を解析するための分析手法が制限されてしまう。従って、トリメチルクロロシランなどによりキャッピング反応を行ない有機溶剤への溶解性を向上させれば、構造解析を容易に行なうことが可能となる。

そして、化合物(2)を合成するに際し、化合物(7)を少なくとも2つ用いれば、式(2)中の8個の $R^2$ が少なくとも2つの異なる基で構成された化合物(2)を得ることができる。



式(2)において、 $\text{R}^2$ は式(1)における $\text{R}^1$ と同様に定義され、 $\text{M}$ は1価のアルカリ金属原子である。

次に化合物(1)の製造方法について説明する。化合物(1)は、上記の方法によって得られる化合物(2)を、必要に応じて有機溶剤と混合し、この混合物にプロトン供与体を添加して反応することにより、得ることができる。

この反応に用いられる有機溶剤は、反応の進行を阻害するものでなければ特に制限されない。例えば、ヘキサンやヘプタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル、塩化メチレン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステルであるが、好ましくはテトラヒドロフランあるいは酢酸エステルである。

有機溶剤に混合するときの化合物(2)の好ましい割合は、溶剤の重量に基づいて0.05～50重量%の範囲である。50%以下であれば、副成する塩の濃度を低くすることができ、反応を進行させるのに有利である。また、0.05重量%以上であればコスト上好ましい。そして、より好ましい割合は、1～10重量%の範囲である。

次に、この反応に用いられるプロトン供与体について説明する。プロトン供与体とはブレンステッド酸(以下に酸と表現する)である。該プロトン供与体は、無機酸でも有機酸でもよく、化合物(2)と反応して、

化合物（１）を生成するものであれば特に制限されるものではない。例えば、シアン酸、イソシアン酸、チオシアン酸、イソチオシアン酸、硝酸、亜硝酸、硫酸、亜硫酸、炭酸、塩酸、臭素酸、リン酸、ホウ酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ステアリン酸、シュウ酸、シュウ酸、

5 マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸、マレイン酸、クロロギ酸、クロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、シクロヘキサンカルボン酸、ピバル酸、安息香酸、トルイル酸、ナフトエ酸、フタル酸、ケイ皮酸、ニコチン酸、チオフエンカルボン酸、Ｓ－チオ酢酸、ジチオ酢酸、Ｓ－チオ安息香酸、ジチオ安息香酸、チオ炭酸、トリ

10 チオ炭酸、キサントゲン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、フェニルホスホン酸、ジフェニルホスフィン酸を具体的に例示することができる。そして取り扱い等を考慮すると塩酸、硝酸、硫酸、ｐ－トルエンスルホン酸やカルボン酸類が好ましく、より好ましくは、塩酸や酢酸である。

- 15 これら酸の添加量は、添加する酸の種類によって異なるが、化合物（２）に対して４倍モル以上４０倍モル以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは４倍モル以上１０倍モル以下の範囲である。４倍モル以上添加すれば、完全にシラノールへ置換することができるが、４倍モル以下で反応を行なった場合、一部Ｓｉ－ＯＮａ結合が残存してしまう可能性がある。一方、添加する酸の量が多すぎると、生成したシラノールが不安定な状態となり縮合してしまう可能性が有る。
- 20

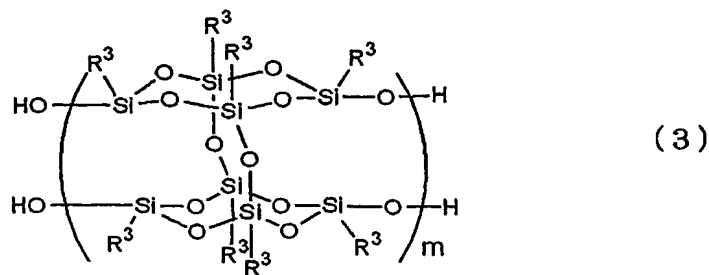
- この反応の温度は、化合物（２）の種類にもよるが反応を十分に完結させる為には－８０℃～１５０℃の範囲であることが好ましく、より好ましくは０℃～７０℃である。１５０℃を超える高温で反応を行った場合
- 25 合には、生成したシラノールが不安定な状態となり縮合してしまう可能性がある。また、反応時間は、化合物（２）の反応性の他、反応液の濃

度、反応温度そして攪拌などの影響を受けるので、この反応時間の範囲は本発明を限定するものではないが、0.1～8時間程度である。

このように、反応を行なえば化合物(2)から安定して化合物(1)を得ることが出来るが、さらに高純度の製品が必要となる場合には、再結晶や抽出、洗浄等を行なうことで目的を達成することが出来る。

次に、化合物(1)を用いるポリシロキサン製造方法について説明する。化合物(1)は活性なシラノールを有するため、加水分解性基、或いはシラノールを有する有機ケイ素化合物と反応させることにより、様々なポリシロキサンを得ることができる。例えば、化合物(1)のみからポリシロキサンを得るには、必要に応じて化合物(1)を溶剤に溶解し、必要に応じて縮合触媒を添加し重縮合反応を行なえば化合物(3)で示されるポリシロキサンを得ることが出来る。

また、反応に際しては縮合触媒の添加や、系外へ水を抜き出しながら反応を行なうことにより、効果的に反応を進行させポリシロキサンを得ることが出来る。

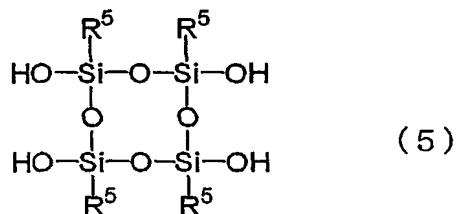
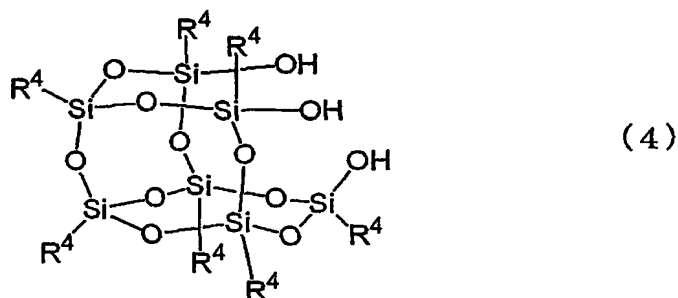


ここに、式(3)において、 $R^3$ は請求項1記載の式(1)における $R^1$ と同様に定義される基であり、 $m$ は2から1000の整数である。

そして本発明において加水分解性基を有する有機ケイ素化合物としては、アルコキシシリル基、アセトキシシリル基、アミノシリル基あるいはハロゲン化シリル基を有するシルセスキオキサン、シリコーンあるいは

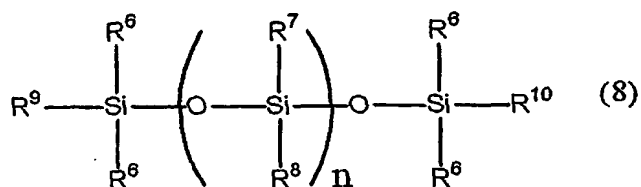
はシリコンレジンなどを例示する事ができる。具体的にはシラノールを有する有機ケイ素化合物としては、式（４）で表される不完全縮合型構造の化合物や、式（５）で表される環状の有機ケイ素化合物を例示することが出来る。式（４）で表される有機ケイ素化合物のうち $R^4$ で示される置換基が、エチル、イソブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、  
 5 あるいはイソオクチルの化合物は市販されており、容易に入手することが可能である。また市販されていない化合物でも、非特許文献２～５あるいは特許文献１で示される方法により得ることが出来る。

式（５）で表される環状のシルセスキオキサンは、非特許文献２、４、  
 10 または６で示される公知の技術により、トリクロロシランあるいはトリアルコキシシランを加水分解、重縮合することにより入手することが可能である。



15 式（４）、式（５）において、 $R^4$  および  $R^5$  は式（１）における  $R^1$  と同様に定義される基である。

また、加水分解性基を有する有機ケイ素化合物としては、式（８）で示されるシリコーンも使用することができる。



式(8)において、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$  は式(1)における $\text{R}^1$ と同一の意味を有し、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ は水酸基、加水分解性基あるいは式(1)における $\text{R}^1$ と同義に定義される基であるが、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ が同時に $\text{R}^1$ と同義に定義される基になることはない。そして $n$ は2から500の整数である。

具体的には水酸基を有するシリコーンとしては、DMS-S12 (製品名、アヅマックス株式会社製)、DMS-S15 (製品名、アヅマックス株式会社製)、DMS-S21 (製品名、アヅマックス株式会社製)、  
 10 DMS-S27 (製品名、アヅマックス株式会社製)、DMS-S31 (製品名、アヅマックス株式会社製)、DMS-S32 (製品名、アヅマックス株式会社製)、DMS-S33 (製品名、アヅマックス株式会社製)、DMS-S35 (製品名、アヅマックス株式会社製)、DMS-S38 (製品名、アヅマックス株式会社製)、DMS-S42 (製品名、  
 15 アヅマックス株式会社製)、DMS-S45 (製品名、アヅマックス株式会社製)、DMS-S51 (製品名、アヅマックス株式会社製)、PSD-0332 (製品名、アヅマックス株式会社製)、PDS-1615 (製品名、アヅマックス株式会社製)、PDS-9931 (製品名、アヅマックス株式会社製)、FMS-9921 (製品名、アヅマックス株式会社製)を例示する事が出来る。

加水分解性基としてアルコキシシリル基を有するシリコーンとしてはDMS-X11 (製品名、アヅマックス株式会社製)、DMS-X25 (製品名、アヅマックス株式会社製)を例示する事が出来る。加水分解

- 性基としてクロロシリル基を有するシリコーンとしてはDMS-K05  
(製品名、アヅマックス株式会社製)、DMS-K13 (製品名、アヅ  
マックス株式会社製)、DMS-K26 (製品名、アヅマックス株式会  
社製) を例示する事が出来る。加水分解性基としてアセトキシシリル基  
5 を有するシリコーンとしてはDMS-D33 (製品名、アヅマックス株  
式会社製) を例示する事が出来る。加水分解性基としてアミノシリル基  
を有するシリコーンとしてはDMS-N05 (製品名、アヅマックス株  
式会社製) を例示する事が出来る。これらの化合物は何れもアヅマック  
ス株式会社より市販されており、容易に入手が可能である。
- 10 また、市販されていない化合物でも、片末端に水酸基を有する化合物  
は、中野らによる特許文献2で開示されている方法、すなわち、トリオ  
ルガノシラノールを開始剤とし、0.1~2.0モル%のリチウム系触  
媒の存在下、環状ポリシロキサンをアニオン重合させることにより得る  
ことができる。さらに、両末端に水酸基を有する化合物は阿久津らによ  
15 り特許文献3で開示されている方法、即ち、活性水素を有さない極性溶  
媒中、開始剤に対して0.1~10モル%のリチウム系触媒の存在下、  
水を開始剤として環状ポリシロキサンをアニオン重合させる方法により  
得ることが出来る。

- 本発明のポリシロキサンを製造する際に、溶剤は必ずしも必要ではな  
20 いが、反応の進行を阻害するものでなければ、本発明に使用することが  
出来る。例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘ  
キサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、メタノール、エタノール、n  
-プロパノール、i s o -プロパノールなどのアルコール、ジメチルエ  
ーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン  
25 などのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エ  
ステル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミ

ド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド類、アセトン、2-ブタノン、メチル-iso-ブチルケトンなどのケトン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシドなどを具体的に例示することが出来る。なかでも、  
5    テトラヒドロフランや酢酸エステル、ジメチルホルムアミド、トルエン  
などが好ましい。本発明においてその添加量は制限されるものではないが、化合物(1) 1重量部に対して0.01から100重量部である。

そして、本発明に用いられる重縮合触媒としては、一般に知られているシラノールの重縮合触媒を用いることが出来る。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ化合物、エチレンジアミン、N,  
10    N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルアニリン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー7-エン、2, 5-ジアザビシクロ[2. 2. 1]ヘプタンなどのアミン類、テトラメチルアンモニウムアセテート、テ  
15    ラメチルアンモニウムハイドロキサイド、過塩素酸アンモニウムなどの4級アンモニウム塩、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミドなどのカルボジイミド、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、チタンジアセチルアセトネート、ジイソプロピルービスアセチルアセト  
20    ナートチタンなどの有機チタン化合物、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレートなどの有機錫化合物、塩酸、トリクロロ酢酸、p-トルエンスルホン酸、リン酸、酢酸、無水酢酸などの酸性化合物そしてn-ヘキシルアミンと2-エチルヘキサン酸との反応生成物、テトラメチルグアニジンと2-エ  
25    チルヘキサン酸との反応生成物などを例示することが出来る。そして、この重縮合触媒の添加量はその種類により異なるが、通常は化合物(1)



100重量部に対して0.01から100重量部の範囲である。

このようにして得られた溶剤に可溶なポリシロキサンは、溶液にして  
スピンコートなどにより平滑で均一透明な薄膜を得ることが可能である。  
そのため電子材料、光学材料、コーティング材料、シーリング材料とし

5 て有用であり、その応用が期待される。

#### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの  
実施例によって制限されない。以下の実施例における化学式において、  
Phはフェニル基を、Meはメチル基を、TMSはトリメチルシリル基  
10 を表す。また平均分子量は、テトラヒドロフランを溶剤とするゲルパー  
ミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定し、標準ポリ  
スチレンを用いて作製した校正曲線から算出した値である。核磁気共鳴  
スペクトルはテトラメチルシランを内部標準物質として測定した。

#### 実施例 1

##### 15 <有機ケイ素化合物の合成>

還流冷却器、温度計、攪拌装置を備えた50リットルの反応容器に、  
フェニルトリメトキシシラン（6.54kg）、2-プロパノール（2  
6.3リットル）、純水（0.66kg）、および水酸化ナトリウム（0.  
88kg）を仕込み窒素でシールした。攪拌しながら加熱し、還流状態  
20 で5時間反応を行なった。反応終了後、室温で15時間放置したのち、  
デカンテーションによって上澄み液を除去した。そして、2-プロパノ  
ール（9.87kg）加え攪拌したのち、ADVANTEC製の濾紙（No.  
2）を具備した加圧濾過器で濾過し白色個体を得た。そして得られ  
た白色個体をポリテトラフルオロエチレンシートで内張したステンレス  
25 製バットに移し、減圧乾燥機を用いて、庫内温度80℃、圧力 $6.7 \times 10^{-4}$  MPaで24時間乾燥して、粉末状の白色固体を2.22kg

得た。

<粉末状の白色固体の構造確認>

滴下漏斗、温度計を備えた内容積 50 ml の反応容器に、上記で得られたの粉末状の白色固体 (1.2 g)、THF (15 g)、およびトリエ  
5 チルアミン (1.4 g) を仕込み、乾燥窒素にてシールした。マグネチックスターラーによる攪拌下、クロロトリメチルシラン (2.5 g) を滴下漏斗から滴下した。そして 25℃ で 4 時間攪拌を続けたのち、イオン交換水 (10 g) を加え 5 分間攪拌を行なったのち、トルエン (15 g) を加え 10 分間攪拌を行なった。このようにして得られた反応混合  
10 物は有機層と水層に分離し、有機層はイオン交換水で繰り返し洗浄して中性とした。そして無水硫酸マグネシウムで乾燥、減圧濃縮して 1.2 g の白色固体を得た。得られた白色個体は GPC、<sup>1</sup>H-NMR、および <sup>29</sup>Si-NMR によって分析し、構造解析を行った。結果を以下に示す。

15 GPC :

数平均分子量 (M<sub>n</sub>) = 950,

重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) = 990

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :

δ (ppm) = 0.05 [s, 36H, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>],

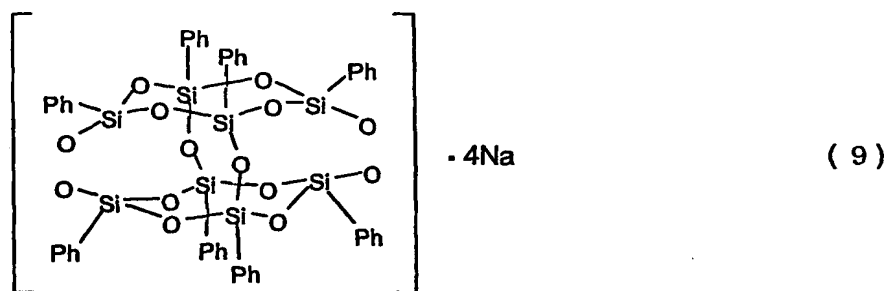
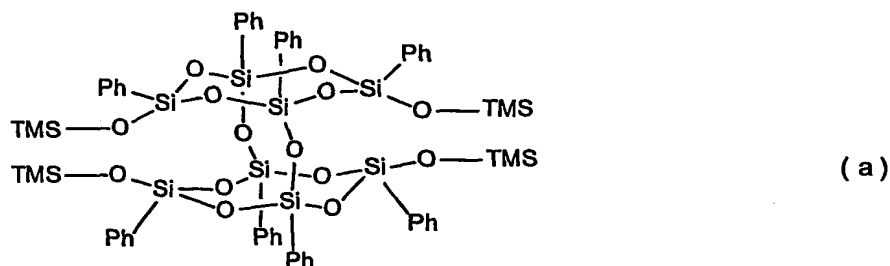
20 7.09 ~ 7.50 [m, 40H, -SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]

<sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>) :

δ (ppm) = -78.95, -76.12 [s, 1:1, SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], 10.62 [s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

25 以上の分析結果は式 (a) の構造を支持していた。従って、トリメチルシリル化される前の化合物は、式 (9) で示される化学構造を有する

と判断される。



## 実施例 2

### 5 <シラノールを有する有機ケイ素化合物の合成>

- 滴下漏斗、温度計、攪拌子を具備した 200 ml の反応容器に、実施例 1 で得られた有機ケイ素化合物 (9) (10 g)、酢酸ブチル (100 ml) を仕込み窒素にてシールし、氷浴で冷却した。溶液温度を 10℃ 以下に保持しつつ、マグネチックスターラーで攪拌しながら、酢酸 (3.0 g) を滴下した。滴下終了後 0℃ で 2 時間攪拌を継続したのちイオン交換水 (20 g) を滴下した。滴下終了後 10 分間攪拌を継続したのち、分液漏斗に移して有機層と水層に分液した。得られた有機層は、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和したのち、飽和食塩水で 2 回、イオン交換水で 2 回水洗を行なった。そして無水硫酸マグネシウムで乾燥、濾過したのち、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮 (オイルバス温度: 4
- 10
- 15

5℃) した。次に得られた残渣にアセトン (24.0 g) 加え、室温で 10 分間攪拌を行なったのち、孔径 3 μm のメンブランフィルターで減圧濾過を行ない、白色個体を得た。得られた白色個体は室温で減圧乾燥を行なった結果、粉末状の白色個体を 10.0 g 得た。

- 5 このようにして得られた粉末状の白色固体の構造解析を、赤外線吸収スペクトル (IR)、 $^{29}\text{Si}$ -NMR および GPC によって行なった。結果を以下に示す。

IR (KBr):

$n = 3300 \text{ cm}^{-1}$  [Si-OH],

10  $950 \text{ cm}^{-1}$  [Si-OH]

$^{29}\text{Si}$ -NMR (THF):

$\delta$  (ppm) = -69.32 [s, PhSi(OH)O<sub>2</sub>/<sub>2</sub>],

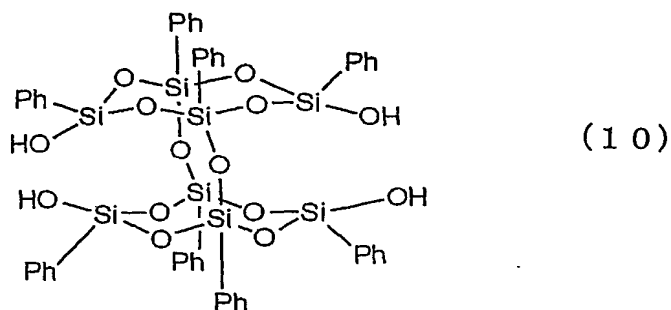
-79.45 [s, PhSiO<sub>3</sub>/<sub>2</sub>]

GPC:

15 数平均分子量 (M<sub>n</sub>) = 760,

重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) = 780

以上のデータは得られた粉末状の白色固体が式 (10) の構造であることを示唆している。



## 20 実施例 3

< シラノールを有する有機ケイ素化合物の合成 >

滴下漏斗、温度計を備えた内容積 100 ml の反応容器に、実施例 1 で得られた化合物 (9) (6 g)、およびテトラヒドロフラン (50 ml) を仕込み、乾燥窒素にてシールした。そして攪拌しながら酢酸 (2.4 g) を溶液温度が 22 ~ 27 °C に保ちながら約 10 秒間で滴下した。滴  
5 下終了後、室温で 1 時間攪拌を継続したのちイオン交換水 (20 g) を滴下した。滴下終了後 10 分間攪拌を継続したのち、分液漏斗に移し有機層と水層を分離した。このようにして得られた有機層を、飽和炭酸水素ナトリウム水で 1 回洗浄したのち、イオン交換水で水洗を繰り返し中性とした。次いで有機層は無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、減圧  
10 濃縮して粉末状の白色固体を 5.3 g 得た。

得られた、粉末状の白色固体を実施例 2 と同様にして分析を行なった。その結果、実施例 2 と同様なスペクトルが得られ、この粉末状の白色固体も式 (10) と同様の構造であることが確認された。

#### 実施例 4

#### 15 <ポリシロキサンの合成>

還流冷却器、攪拌子を具備した 200 ml の反応容器に、実施例 2 で得られた有機ケイ素化合物 (10) (5 g)、トルエン (120 ml) を仕込んだ。そこへ n-ヘキシルアミン / 2-エチルヘキサン酸のモル比 1 : 2 混合溶液を (0.05 g) 添加、窒素シールしたのちマグネチックスターラーで攪拌しながらオイルバスで加熱した。そして反応液が還流状態に達してから 16.5 時間反応を継続した。その後、室温まで冷却、濾過したのち減圧下濃縮し白色個体を得た。

このようにして得られた白色固体を GPC により分子量を測定したところ、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 1500、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 3  
25 300 であった。この結果、得られた白色固体は有機ケイ素化合物 (10) の重縮合体である事が確認された。

## 実施例 5

## ＜ポリシロキサンの合成＞

還流冷却器、攪拌子を具備した 100 ml の反応容器に、実施例 2 で得られた有機ケイ素化合物 (10) (2.14 g)、ジメチルスルホキシド (30 ml) そして N, N-ジシクロヘキシルカルボジイミド (1.24 g) を仕込み、窒素シールしたのちマグネチックスターラーで攪拌しながらオイルバスで加熱した。そして反応液が 125℃に達してから 43 時間反応を継続した後、室温まで冷却した。そして水洗を 3 回繰り返したのち無水硫酸マグネシウムで乾燥、濾過したのち減圧下で濃縮し白色個体を 0.6 g 得た。

得られた白色固体は GPC により分子量を測定したところ、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 3000、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 3800 であった。この結果、得られた白色固体は有機ケイ素化合物 (10) の重縮合体である事が確認された。

## 15 実施例 6

## ＜ポリシロキサンの合成＞

還流冷却器、攪拌子、モレキュラシーブ 3A を充填したディーンスタークを備えた 200 ml の反応容器に、実施例 2 で得られた有機ケイ素化合物 (10) (5 g)、トルエン (120 ml) を仕込み、そこへ p-トルエンスルホン酸一水和物を (0.05 g) 添加、窒素シールしたのちマグネチックスターラーで攪拌しながらオイルバスで加熱する。そして反応液が還流状態に達してから 24 時間反応を継続し、その後、室温まで冷却、飽和重曹水で 1 回洗浄を行った後、イオン交換水で 3 回洗浄し中性とする。得られる有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち濾過、減圧濃縮することにより白色個体を得られる。

該白色固体を GPC により分子量を測定すれば、数平均分子量 ( $M_n$ )

= 30000、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 100000 となり、該白色固体は有機ケイ素化合物 (10) の重縮合体である事が確認される。

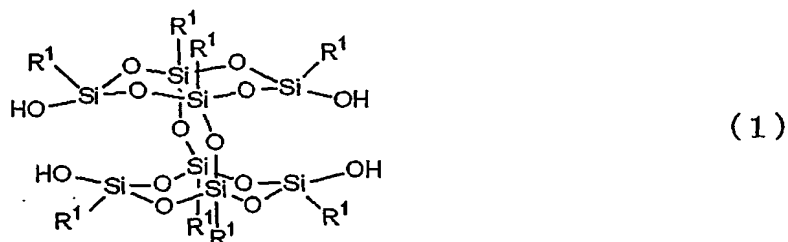
#### 実施例 7

##### <ポリシロキサンの合成>

- 5 還流冷却器、攪拌子、温度計を具備した 50 ml の反応容器に、実施例 2 で得られた有機ケイ素化合物 (10) (1.00 g)、加水分解性基を有するシリコーンとして、両末端に塩素を有するジメチルシロキサン、アヅマックス製 DMS-K05 (0.85 g)、テトラヒドロフラン (20 g) を仕込み、窒素シールした。マグネチックスターラーで攪拌しながら室温で 1.5 時間反応を行なったのち、トリエチルアミン (0.40 g) 仕込んだのちオイルバスで加熱し、5 時間還流を行なった。そして室温まで冷却したのち、1 N の塩酸で 1 回洗浄、イオン交換水で 3 回水洗した。そして無水硫酸マグネシウムで乾燥、濾過したのち減圧下で濃縮し、粘ちょうな液体を 0.6 g 得た。
- 15 得られた粘ちょうな液体は GPC により分子量を測定したところ、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 3000、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 3800 であった。この結果、得られた粘ちょうな液体は有機ケイ素化合物 (10) とジメチルシリコーンからなるポリシロキサンである事が確認された。

## 請求の範囲

1. 式(1)で示される有機ケイ素化合物。



ここに、それぞれの $R^1$ は水素、炭素原子の数が1～45であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、置換もしくは非置換のアリール、および、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよいアルキレンと置換もしくは非置換のアリールとで構成されるアリールアルキルから独立して選択される基である。

2. それぞれの $R^1$ が、水素、および炭素原子の数が1～30であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよいアルキルから独立して選択される基である、請求項1記載の有機ケイ素化合物。

3. それぞれの $R^1$ が、水素、炭素原子の数が2～20であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよいアルケニル、および炭素原子の数が1～20であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして少なくとも1つの $-CH_2-$ がシクロアルケニレンで置き換えられるアルキルから独立して選択される基である、請求項1記載の有機ケイ素化合物。



4. それぞれの  $R^1$  が、水素、任意の水素がハロゲンまたは 1 ～ 10 の炭素原子を有するアルキルで置き換えられてもよいフェニルおよびナフチルから独立して選択される基であり；フェニルの置換基であるアルキルにおいて、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよく；そして、フェニルまたはナフチルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし異なる基であってもよい、請求項 1 記載の有機ケイ素化合物。
5. それぞれの  $R^1$  が、水素、および任意の水素がハロゲンまたは 1 ～ 10 の炭素原子を有するアルキルで置き換えられてもよいフェニルと 1 ～ 12 の炭素原子を有するアルキレンとで構成されるフェニルアルキルから独立して選択される基であり；フェニルの置換基であるアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよく；該アルキレンにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$  またはシクロアルキレンで置き換えられてもよく；そして、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし異なる基であってもよい、請求項 1 記載の有機ケイ素化合物。
6. それぞれの  $R$  が、水素、および任意の水素がハロゲンまたは 1 ～ 10 の炭素原子を有するアルキルで置き換えられてもよいフェニルと 2 ～ 12 の炭素原子を有するアルケニレンとで構成されるフェニルアルケニルから独立して選択される基であり；フェニルの置換基である 1 ～ 10 の炭素原子を有するアルキルにおいて、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、任意の  $-CH_2-$  は  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはフェニレンで置き換えられてもよく；該アルケニレンに

において、任意の水素はフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ は $-O-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよく；そして、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい、請求項 1 記載の有機  
5 ケイ素化合物。

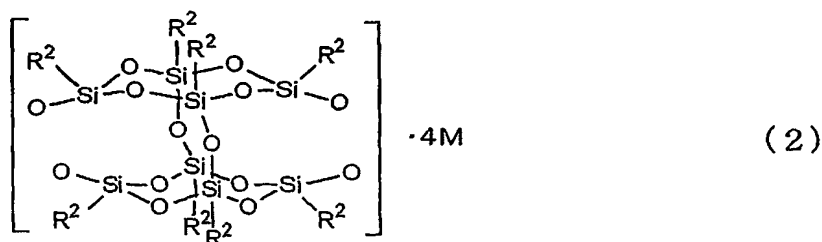
7. それぞれの  $R^1$  が、水素、炭素原子の数が 1～8 であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシ  
10 シで置き換えられてもよいフェニル、任意の水素がフッ素、1～4 の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルと炭素原子の数が 1～8 であり、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよいアルキレンとで構成されるフェニルアルキルおよびナフチルから独立  
15 して選択される基であり；そして、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし異なる基であってもよい、請求項 1 記載の有機ケイ素化合物。

8. すべての  $R^1$  が、水素、炭素原子の数が 1～8 であり、任意の水素がフッ素で置き換えられてもよく、そして任意の $-CH_2-$ が $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレンまたはシクロアルケニレンで置き換えられてもよいアルキル、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシ  
20 シで置き換えられてもよいフェニル、任意の水素がフッ素、1～4 の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルと炭素原子の数が 1～8 であり、そして任意の $-CH_2-$ が  
25  $-O-$ 、 $-CH=CH-$ またはシクロアルキレンで置き換えられてもよいアルキレンとで構成されるフェニルアルキルおよびナフチルから選択

される同一の基であり；そして、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし異なる基であってもよい、請求項 1 記載の有機ケイ素化合物。

9. すべての  $R^1$  が、水素、任意の水素がハロゲン、メチルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニル、任意の水素がフッ素、1～4の炭素原子を有するアルキル、ビニルまたはメトキシで置き換えられてもよいフェニルと炭素原子の数が 1～8 であり、そして任意の  $-CH_2-$  が  $-O-$ 、 $-CH=CH-$  またはシクロアルキレンで置き換えられてもよいアルキレンとで構成されるフェニルアルキルおよびナフチルから選択される同一の基であり；そして、フェニルが複数の置換基を有するときは、それらの置換基は同一の基であってもよいし異なる基であってもよい、請求項 1 記載の有機ケイ素化合物。
10. すべての  $R^1$  がフェニルである、請求項 1 記載の有機ケイ素化合物。

15. 11. 式 (2) で示される有機ケイ素化合物を用いることを特徴とする、請求項 1 記載の有機ケイ素化合物の製造方法。



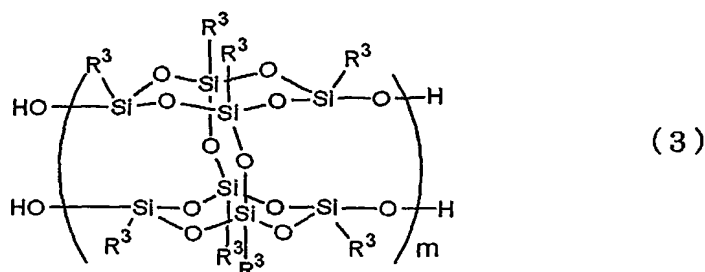
ここに、 $R^2$  は請求項 1 に記載の式 (1) における  $R^1$  と同一の意味を有し、 $M$  は 1 価のアルカリ金属原子である。

20. 12. 式 (2) で示される有機ケイ素化合物とプロトン供与体とを反応させることを特徴とする、請求項 1 記載の有機ケイ素化合物の製造方法。
13. 式 (2) で示される有機ケイ素化合物と無機酸とを反応させるこ

とを特徴とする、請求項 1 記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

14. 式 (2) で示される有機ケイ素化合物と有機酸とを反応させることを特徴とする、請求項 1 記載の有機ケイ素化合物の製造方法。

15. 式 (3) で示されるポリシロキサン。



5

ここに、 $R^3$  は請求項 1 に記載の式 (1) における  $R^1$  と同一の意味を有し、 $m$  は 2 から 1000 の整数である。

16.  $m$  が 2 から 500 の整数である請求項 15 記載のポリシロキサン。

17.  $m$  が 2 から 50 の整数である請求項 15 記載のポリシロキサン。

10 18. 請求項 1 ～請求項 10 の何れか 1 項記載の有機ケイ素化合物の重縮合反応により得られるポリシロキサン。

19. 請求項 1 ～請求項 10 の何れか 1 項記載の有機ケイ素化合物と、加水分解性基を有する有機ケイ素化合物との反応により得られるポリシロキサン。

15 20. 請求項 1 ～請求項 10 の何れか 1 項記載の有機ケイ素化合物と、シラノールを有する有機ケイ素化合物との反応により得られるポリシロキサン。

21. 加水分解性基がアルコキシシリル基である、請求項 19 記載のポリシロキサン。

20 22. 加水分解性基がアセトキシシリル基である、請求項 19 記載のポリシロキサン。

23. 加水分解性基がハロゲン化シリル基である、請求項19記載のポリシロキサン。
24. 加水分解性基がアミノシリル基である、請求項19記載のポリシロキサン。
- 5 25. 請求項1～請求項10の何れか1項記載の有機ケイ素化合物を重縮合させることを特徴とするポリシロキサンの製造方法。
26. 請求項1～請求項10の何れか1項記載の有機ケイ素化合物と、加水分解性基を有する有機ケイ素化合物とを反応させることを特徴とするポリシロキサンの製造方法。
- 10 27. 請求項1～請求項10の何れか1項記載の有機ケイ素化合物と、シラノールを有する有機ケイ素化合物とを反応させることを特徴とするポリシロキサンの製造方法。
28. 加水分解性基がアルコキシシリル基である、請求項26記載のポリシロキサンの製造方法。
- 15 29. 加水分解性基がアセトキシシリル基である、請求項26記載のポリシロキサンの製造方法。
30. 加水分解性基がハロゲン化シリル基である、請求項26記載のポリシロキサンの製造方法。
31. 加水分解性基がアミノシリル基である、請求項26記載のポリシロキサンの製造方法。
- 20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009618

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07F7/21, C08G77/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07F7/21, C08G77/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 03/024870 A1 (Chisso Corp.), 27 March, 2003 (27.03.03), Claims; examples & EP 1428795 A1	1-14 15-31

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 October, 2004 (15.10.04)

Date of mailing of the international search report  
09 November, 2004 (09.11.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/009618

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C07F 7/21, C08G 77/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> C07F 7/21, C08G 77/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	WO 03/024870 A1 (チッソ株式会社) 2003. 03. 27 & EP 1428795 A1 特許請求の範囲、実施例	1-14 15-31

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 10. 2004

国際調査報告の発送日

09.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂裕司

4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443